

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 726 335 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

14.08.1996 Patentblatt 1996/33

(51) Int. Cl.⁶: **C23F 11/14**

(21) Anmeldenummer: **96101716.7**

(22) Anmeldetag: **07.02.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(30) Priorität: **13.02.1995 DE 19504639**

(71) Anmelder: **Solvay Deutschland GmbH**

D-30173 Hannover (DE)

(72) Erfinder:

- **Gerling, Klaus-Günther**
D-30880 Laatzen (DE)
- **Rau, Helge**
D-31303 Burgdorf (DE)

- **Wendler, Kornelia**
D-31319 Sehnde (DE)

- **Schwarz, Petra**
D-51143 Köln (DE)

- **Uhlig, Karlheinz**
D-47802 Krefeld (DE)

(74) Vertreter: **Lauer, Dieter, Dr.**

Solvay Pharma Deutschland GmbH
Hans-Böckler-Allee 20
D-30173 Hannover (DE)

(54) **Lactobionsäureamid enthaltende Korrosionsschutzmittel**

(57) Beschrieben werden Korrosionsschutzmittel, welche Lactobionsäure-N-alkylamide enthalten. Insbesondere Lactobionsäure-N-alkylamide, deren über die Amidfunktion gebundene gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe eine Kettenlänge von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen, zeigen eine gute korrosionsinhibierende Wirkung. Weiterhin wird die Verwendung von Lactobionsäure-N-alkylamiden in Korrosionsschutzmitteln sowie Metallbearbeitungsmitteln beschrieben.

EP 0 726 335 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Korrosionsschutzmittel, welche Lactobionsäure-N-alkylamide enthalten.

Bei vielen Vorgängen der Metallbearbeitung wie z.B. Schneiden, Schleifen oder Bohren werden Korrosionsschutzmittel eingesetzt, um die bearbeiteten Metallgegenstände vor Rostbildung zu schützen. Viele der bisher üblichen Korrosionsschutzmittel enthalten schwefelhaltige Verbindungen wie z.B. Petrolsulfonate oder Alkylarylsulfonsäuren oder stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. sekundäre Amine oder Alkanolamine. Schwefelhaltige Korrosionsschutzmittel haben dabei den Nachteil, daß deren Wirkstoffe leicht von schwefelreduzierenden Mikroorganismen modifiziert bzw. abgebaut werden. Bei aminhaltigen Korrosionsschutzmitteln, welche insbesondere sekundäre Amine enthalten, besteht die Möglichkeit, daß aus ihren gesundheitsgefährdende Nitrosamine freigesetzt werden, welche sich zuvor durch unkontrollierte chemische Reaktionen gebildet haben. Es besteht somit immer noch der Bedarf nach neuen Korrosionsschutzmitteln, welche diese Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Hierbei sind insbesondere neue aminfreie Korrosionsschutzmittel wünschenswert, die als korrosionsinhibierendes Agens einen auch unter Umweltschutzgesichtspunkten günstigen Wirkstoff auf Basis nachwachsender Rohstoffe enthalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue Korrosionsschutzmittel zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Lactobionsäure-N-alkylamide, eine korrosionsinhibierende Wirkung besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind somit Korrosionsschutzmittel, die Lactobionsäure-N-alkylamide enthalten. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel Lactobionsäure-N-alkylamide, deren über die Amidfunktion gebundene gesättigte oder teilweise ungesättigte Alkylreste eine Kettenlänge von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen.

Insbesondere sind solche Korrosionsschutzmittel bevorzugt, welche Lactobionsäure-N-alkylamide enthalten, welche durch die Umsetzung von Lactobionsäure oder reaktiven Lactobionsäurederivaten, vorzugsweise Lactobionsäurelacton, mit einem primären Fettamingemisch erhalten wurden. Als "primäre Fettamine" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung primäre Amine bezeichnet, welche einen dem aliphatischen Rest einer Fettsäure entsprechenden aliphatischen Rest enthalten. Fettamine können z.B. technisch aus Fettsäuren erhalten werden, in dem diese zunächst in ihre Nitrile überführt werden, welche anschließend zu Aminen reduziert werden. Bevorzugt werden Fettamingemische eingesetzt, welche aus natürlich vorkommenden Fettsäuregemischen gewonnen werden. Der Anteil an ungesättigten Fettaminen schwankt dabei in diesen Fettamingemischen zwischen ca. 5 und 85 Gew.-%.

Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel Lactobionsäure-N-alkylamide aus der Gruppe Lactobionsäure-N-Oleylamid, Lactobionsäure-N-Kokosamid und Lactobionsäure-N-Talgamid. Diese besonders bevorzugten Lactobionsäure-N-alkylamide können leicht durch die Umsetzung von Lactobionsäure bzw. Lactobionsäurederivat mit den entsprechenden Fettamingemischen hergestellt werden. So wird mit Oleylamin ein Fettamingemisch bezeichnet, welches aus einem aus Sonnenblumenöl und/oder Sojaöl stammenden Fettsäuregemisch gewonnen wurde. Mit Kokosfettamin wird ein entsprechendes sich aus Kokosfett herleitendes Fettamingemisch, mit Talgamin ein entsprechendes sich aus Talg herleitendes Fettamingemisch bezeichnet. Neben gesättigten Fettaminen ist in diesen natürlichen Fettamingemischen immer ein gewisser Anteil ungesättigter Fettamine vorhanden. Aus Sonnenblumenöl gewonnenes Oleylamin enthält z.B. ca. 14 Gew.-% an gesättigten Fettaminen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und ca. 85 Gew.-% an ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen. Aus Sojaöl gewonnenes Oleylamin (auch Sojaamin genannt) enthält z.B. ca. 16 Gew.-% an gesättigten C₁₆-Fettaminen, ca. 15 Gew.-% an gesättigten C₁₈-Fettaminen sowie einen Anteil von ca. 63 Gew.-% an ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen. Kokosfettamin enthält z.B. ca. 50 Gew.-% an gesättigten C₁₂-Fettaminen, ca. 18 Gew.-% an gesättigten C₁₄-Fettaminen ca. einen Anteil von ca. 7 Gew.-% an ungesättigten C₁₈-Fettaminen. Talgamin enthält z.B. ca. 29 Gew.-% an gesättigten C₁₆-Fettaminen, ca. 23 Gew.-% an gesättigten C₁₈-Fettaminen sowie einen Anteil von ca. 42 Gew.-% an ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Lactobionsäure(=4-(β-D-Galacto)-D-Glukonsäure) und Lactobionsäurelacton sowie deren Herstellung sind bereits bekannt. Lactobionsäure kann beispielsweise auf bekannte Weise durch Oxidation von Lactose erhalten werden.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Korrosionsschutzmittel die Lactobionsäure-N-alkylamide in Form einer wäßrigen Lösung. Die wäßrigen Lösungen der Lactobionsäure-N-alkylamide können dabei alleine oder auch im Gemisch mit weiteren Verbindungen als Korrosionsschutzmittel eingesetzt werden. Der Gehalt an Lactobionsäure-N-alkyl-amiden, bezogen auf die wäßrige Lösung, kann dabei im für Korrosionsschutzmittel üblichen Konzentrationsbereich, zweckmäßigerweise im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, z.B. im Konzentrationsbereich von 1 bis 10 Gew.-%, liegen. Der pH-Wert der wäßrigen Korrosionsschutzmittel sollte unterhalb pH 9,0 liegen.

Die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel, die Lactobionsäure-N-alkylamide in einer wäßrigen Lösung enthalten, können vollständig klare Lösungen oder, insbesondere bei Gegenwart anderer Verbindungen, feinverteilte Emulsionen sein, die transparent, opal oder auch milchig trüb sein können.

Neben Lactobionsäure-N-alkylamiden können die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel alle für Korrosionsschutzmittel üblichen Verbindungen, z.B. Petrolsulfonate, Mineralöle oder andere Additive enthalten.

Die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel zeigen emulgierende und korrosionsinhibierende Wirkung in mineralöhlhaltigen, wäßrigen Metallbearbeitungsmitteln. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmitteln in Metallbearbeitungsmitteln, insbesondere wasserhaltigen Metallbearbeitungsmitteln. Unter Metallbearbeitungsmitteln werden dabei alle zur Metallbearbeitung üblichen Flüssigkeiten, insbesondere Kühlschmiermittel, Bohr-, Schneid- und Schleiföle, Entrostungs-, Entlackungs- und Passivierungsmittel verstanden. Mit den erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmitteln ist es möglich, Metallbearbeitungsemissionen herzustellen, welche in hohem Maße Wasser enthalten, ohne daß es dabei zur Rostbildung kommt. Neben einem guten Korrosionsschutz zeichnen sich die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel durch eine ausgezeichnete Hautverträglichkeit und hohe biologische Abbaubarkeit aus.

Die korrosionsinhibierende Wirkung der erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel wurde mittels des Späne/Filterpapier-Verfahrens nach der DIN 51360, Teil 2, ermittelt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch in ihrem Umfang zu begrenzen.

Beispiele

1. Herstellung von Lactobionsäure-N-Oleylamid:

500 g Lactobionsäurelacton wurden in einem Mörser fein gerieben und dann portionsweise bei 50 bis 60°C in 1,6 l Methanol gelöst. In diese Lösung wurden 324,4 g geschmolzenes Oleylamin unter Rühren zugegeben. Diese gesamte, noch klare Lösung wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für ca. 12 Stunden stengelassen. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Methanol gewaschen und dann im Vakuumtrockenschrank bei 30°C getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 93 Gew.-% Lactobionsäure-N-Oleylamid, bezogen auf Lactobionsäurelacton.

Wie beispielhaft für Lactobionsäure-N-Oleylamid beschrieben, erfolgte auch die Herstellung der übrigen Lactobionsäureamide.

2. Bestimmung der Korrosionsschutzeigenschaften:

Die Korrosionsschutzeigenschaften wurden gemäß der DIN-Norm 51360, Teil 2, durchgeführt.

Graugußspäne (Werkstoff DIN 1691-GG30 von etwa 5 mm x 5 mm-Größe) wurden mit Petrolether gewaschen, durch ein Drahtsieb gesiebt und bei ca. 105°C im Trockenschrank getrocknet. Nach der Trock-

nung wurde es vermieden, die Späne mit der Hand zu berühren.

In eine Petri-Schale wurde ein Rundfilter aus Filterpapier (Durchmesser 40 mm) gelegt und mit 2 g ($\pm$ 0,1 g) der getrockneten Späne gleichmäßig bestreut. Anschließend wurden die Späne mit 2 ml der zu untersuchenden Lösung mittels einer Vollpipette gleichmäßig benetzt. Es wurde der Deckel der Petri-Schale aufgelegt und die Petri-Schale für 2 Stunden bei Raumtemperatur stengelassen. Dann wurden die Späne vom Rundfilter entfernt, das Rundfilter unter fließendem Wasser abgespült, in Aceton etwa für 5 Sekunden geschwenkt und bei Raumtemperatur getrocknet. Sofort anschließend an das Reinigen und Trocknen des Rundfilters wurde der Korrosionsgrad der Korrosionsabzeichnungen auf dem Rundfilter durch Sichtprüfung festgestellt. In der nachfolgenden Tabelle wird der ermittelte Korrosionsgrad für die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel angegeben. Zur besseren Beurteilung wurde ein Versuch nur mit reinem Leitungswasser ohne weiteren Zusatz durchgeführt. Es wurde jeweils die Korrosionsschutzwirkung für eine mit Leitungswasser angesetzte 3%ige wäßrige Lösung von Oleylamid, Kokosamid und Talgamid ermittelt. Zusätzlich wurde noch eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, bei der der pH-Wert mit Triethanolamin auf pH 9,0 eingestellt wurde.

Tabelle 1

	Korrosionsgrad
Wasser	starke Korrosion
Oleylamid 3 Gew.-% in H ₂ O	Spuren von Korrosion
Kokosamid 3 Gew.-% in H ₂ O	keine Korrosion
Talgamid 3 Gew.-% in H ₂ O	keine Korrosion

Tabelle 2

	Korrosionsgrad
Wasser, pH 9,0	starke Korrosion
Oleylamid, pH 9,0 3 Gew.-% in H ₂ O	leichte Korrosion
Talgamid, pH 9,0 3 Gew.-% in H ₂ O	leichte Korrosion
Kokosamid, pH 9,0 3 Gew.-% in H ₂ O	mäßige Korrosion

Die vorstehenden Ergebnisse belegen, daß die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel, Korrosionsschutzeigenschaften entsprechend der DIN-Norm 51360, Teil 2, besitzen.

5

Patentansprüche

1. Korrosionsschutzmittel, enthaltend Lactobionsäure-N-alkylamide. 10
2. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Lactobionsäure-N-alkylamide mit über die Amidfunktion gebundenen gesättigten oder teilweise ungesättigten Alkylresten mit einer Kettenlänge von 8 - 18 Kohlenstoffatomen enthält. 15
3. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es Lactobionsäure-N-alkylamide enthält, welche durch Umsetzung von Lactobionsäure oder Lactobionsäurederivaten mit Fettamingemischen erhalten wurden. 20
4. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Lactobionsäure-N-alkylamide aus der Gruppe Lactobionsäure-N-Oleylamid, Lactobionsäure-N-Kokosamid, Lactobionsäure-N-Talgamid enthält. 25
5. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es Lactobionsäure-N-alkylamide in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, enthält. 30
6. Verwendung eines Korrosionsschutzmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als Additiv in Metallbearbeitungsmitteln. 35
7. Verwendung von Lactobionsäure-N-alkylamiden in Korrosionsschutzmitteln und/oder Metallbearbeitungsmitteln. 40
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Lactobionsäure-N-alkylamide mit über die Amidfunktion gebundenen gesättigten oder teilweise ungesättigten Alkylresten mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen verwendet. 45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 1716

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US-A-2 752 334 (WALTON H.) 26.Juni 1956 * Spalte 3, Zeile 60-73 *	1-3	C23F11/14
X	DE-B-11 55 771 (DEUTSCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU BERLIN) 17.Oktober 1963 * Spalte 1, Zeile 44-52 *	1-3	
A	EP-A-0 569 869 (SOLVAY DEUTSCHLAND) 18.November 1993		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 9.Mai 1996	
		Prüfer Torfs, F	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)